


JP10212165 *esp@cenet***COMPOSITE CARBIDE POWDER AND ITS PRODUCTION**

Patent Number: JP10212165
Publication date: 1998-08-11
Inventor(s): MATSUMOTO AKIHIDE; YAMAMOTO RYOJI; ASADA NOBUAKI; DOI YOSHIHIKO
Applicant(s): TOKYO TUNGSTEN CO LTD
Requested Patent: ☐ JP10212165
Application Number: JP19970012854 19970127
Priority Number(s):
IPC Classification: C04B35/56
EC Classification:
Equivalents:

Abstract

PROBLEM TO BE SOLVED: To produce composite carbide powder used for a cemented carbide hard to chip and having a long service life when it is used as a cutting edge.
SOLUTION: This composite carbide powder contains tungsten carbide and metal chromium that forms a solid soln. or intermetallic compd. with a metal tungsten phase. When the metal chromium forms the carbonized product, tungsten carbide powder is remarkably finely crystallized by incorporating 0.5-2.0wt.% metal chromium to the amt. of the tungsten carbide. This composite carbide powder is obtd. as follows; tungsten oxide powder is mixed with at least one of chromium oxide powder and metal chromium powder and the resultant mixture is heated in an atmosphere of hydrogen at 700-1,100 deg.C and then the resultant solid soln. or intermetallic compd. is mixed with carbon powder and carbonized at 1,300-1,700 deg.C in an atmosphere of hydrogen or in vacuum.

Data supplied from the **esp@cenet** database - I2

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平10-212165

(43)公開日 平成10年(1998)8月11日

(51)Int.Cl.[°]

識別記号

F I

C 0 4 B 35/56

C 0 4 B 35/56

U

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 7 頁)

(21)出願番号 特願平9-12854

(22)出願日 平成9年(1997)1月27日

(71)出願人 000220103

東京タングステン株式会社

東京都台東区東上野五丁目24番8号

(72)発明者 松本 明英

富山県富山市岩瀬古志町2番地 東京タン

グステン株式会社富山製作所内

(72)発明者 山本 良治

富山県富山市岩瀬古志町2番地 東京タン

グステン株式会社富山製作所内

(72)発明者 浅田 信昭

富山県富山市岩瀬古志町2番地 東京タン

グステン株式会社富山製作所内

(74)代理人 弁理士 後藤 洋介 (外2名)

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 複合炭化物粉末及びその製造方法

(57)【要約】

【課題】 切刃に用いた場合、欠損が生せず、使用寿命の長い超硬合金に使用される複合炭化物粉末とその製造方法とを提供すること。

【解決手段】 炭化タングステンと金属クロムとを含む複合炭化物粉末であって、前記金属クロムが、タングステン金属相と固溶体もしくは金属間化合物を形成し、かつ前記金属クロムが添加物形成時に、前記炭化タングステンに対して0.5～2.0重量%含有することによって、炭化タングステン粉末を著しく微細結晶化させている。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭化タングステンと金属クロムとを含む複合炭化物粉末であって、前記金属クロムが、タングステン金属相と固溶体もしくは金属間化合物を形成し、かつ前記金属クロムが添加物形成時に、前記炭化タングステンに対して0.5～2.0重量%含有することによって、炭化タングステン粉末を著しく微細結晶化させている事を特徴とする複合炭化物粉末。

【請求項2】 タングステン酸化物粉末と、クロム酸化物粉末及び金属クロム粉末の内の少なくとも一種の粉末とを混合し、700℃以上1100℃以下の水素雰囲気中で加熱して得られる固溶体もしくは金属間化合物を、炭素粉末と混合し、水素及び真空雰囲気中で1300℃～1700℃の温度で炭化することによって複合炭化物粉末を得ることを特徴とする複合炭化物粉末の製造方法。

【請求項3】 タングステン酸化物粉末と、クロム酸化物粉末及び金属クロム粉末の内の少なくとも一種の粉末と、炭素粉末とを混合し、1000℃以上の、窒素雰囲気中で加熱し、続いて水素気流中1300～1700℃で炭化することによって複合炭化物粉末を得ることを特徴とする複合炭化物粉末の製造方法。

【請求項4】 タングステン粉末と、クロム酸化物粉末及び金属クロム粉末の内の少なくとも一種の粉末と、炭素粉末とを混合し、水素及び真空雰囲気中で1300℃～1700℃の温度で炭化することによって炭化物粉末を得ることを特徴とする複合炭化物粉末の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、微細な炭化タングステン粒子を含有する靱性、および耐摩耗性の優れた微粒超硬合金の原料である複合炭化物粉末とその製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】電子機器の小型化、軽量化が進み、それに伴い超硬合金製ドリル特に、小径ドリルの需要が近年急激に伸びている。小径ドリルに用いられる超硬合金は、その使用条件が高速化され、硬度、強度、靱性の高い特性が要求されている。この要求を満たすためには微粒超硬合金が必要不可欠で、微細なWC粉末を出発原料としたり、焼結過程での粒成長を抑えるために、種々の抑制剤を添加する発明が提案されている。

【0003】特開昭61-12847号公報（以下、従来技術1と呼ぶ）には、WC-Co合金にVとCrを複合添加することによって、WCの粒成長を抑制し、微粒超硬合金を作り上げる方法が開示されている。

【0004】特開平4-257197号公報（以下、従来技術2と呼ぶ）には平均粒度が0.6μm以下でかつ最大粒径が3.0μm以下のWC粒子が分散しているWC基超硬合金の素地中に、さらに最大粒径が3.0μm

以下であるV、Cr、Ta、NbおよびTiうちの1種の炭化物もしくは炭窒化物粒子、またはV、Cr、Ta、NbおよびTiうちの2種以上の炭化物もしくは炭窒化物の固溶体粒子が分散している組織を有するWC基超硬合金が開示されている。

【0005】特開昭61-76646号公報には（以下、従来技術3と呼ぶ）WC-Co合金にVとCr、Taを複合添加することによって、WCの粒成長を抑制し、微粒超硬合金を作り上げる方法が開示されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】しかし、従来技術1における方法において、V、Crを合金を作るときに添加するために、分散が不均一となり細径のドリルになると折損に至り、工具の安定性に欠けると言う問題があった。

【0007】また、従来技術2においては、微粒WC中のV、Cr、Ta、NbおよびTiの炭化物もしくは炭窒化物の固溶体粒子は、粗大粒子として働くことがあり、靱性、硬度、強度の向上に働かないと言う問題がある。

【0008】また、従来技術3においては、Taを添加するため合金中にNaCl型固溶体炭化物を形成する。このNaCl型固溶体炭化物はWC粒子よりも粗いため、合金中に欠陥として働き、工具の安定性に欠けると言う問題点がある。

【0009】以上、いずれの発明も超硬合金を焼結する時の粒成長を抑制する方法である。これらの従来技術による方法では、超硬合金中の粒成長を抑制しきれないのが現状である。そのため、上記のWC基超硬合金は、高い硬度、優れた強度、を有するもののこれを小径ドリルとして用いた場合、超硬合金中の粗大粒子により、切刃に欠損が生じ易く、比較的短時間で使用寿命に至るものである。

【0010】そこで、本発明の技術的課題は、切刃に用いた場合、欠損が生ぜず、使用寿命の長い超硬合金に使用される複合炭化物粉末とその製造方法とを提供することにある。

【0011】

【課題を解決するための手段】そこで、本発明者らは、上述のような観点から、上記従来WC基超硬合金のもつ問題点を解決すべく微粒超硬合金の原料を提供すべく研究をおこなった。

【0012】その結果、クロムの金属もしくは炭化物が、タングステン金属相と固溶体もしくは金属間化合物を形成し、かつ炭化物形成時に炭化タングステンに対して2重量%以下含有している場合、クロムの炭化物が、炭化タングステンの結晶粒界に介在物として存在し、超硬合金の組織は焼結過程においてCoがWC粒内にある結晶粒界に入り込み、多結晶のWC粒子を分離する事と同様に、粒成長を抑制する炭化物を添加して生成した複

合炭化物も、超合金のWC粒径の微粒化と均粒化に効果のあることがわかった。

【0013】つまり、クロムの金属もしくは炭化物は、炭化反応を促進する触媒効果があり、炭化反応の進行に伴って、W粒子内に拡散固溶する。完全にWCが生成すると溶解度を失い、複合化合物と思われる相を析出する。

【0014】この効果によってWC粒子の微粒化が進み、析出相が多結晶中の結晶粒成長を抑制し、超合金中の炭化タングステン相を著しく微細結晶化させた複合炭化物粉末の開発に成功し、本発明を為すに至ったものである。

【0015】即ち、本発明によれば、炭化タングステンと金属クロムとを含む複合炭化物粉末であって、前記金属クロムが、タングステン金属相と固溶体もしくは金属間化合物を形成し、かつ前記金属クロムが添加物形成時に、前記炭化タングステンに対して0.5～2.0重量%含有することによって、炭化タングステン粉末を著しく微細結晶化させていることを特徴とする複合炭化物粉末が得られる。

【0016】また、本発明によれば、タングステン酸化物粉末と、クロム酸化物粉末及び金属クロム粉末の内の少なくとも一種の粉末とを混合し、700℃以上1100℃以下の水素雰囲気中で加熱して得られる固溶体もしくは金属間化合物を、炭素粉末と混合し、水素及び真空雰囲気中で1300℃～1700℃の温度で炭化することによって複合炭化物粉末を得ることを特徴とする複合炭化物粉末の製造方法が得られる。

【0017】また、本発明によれば、タングステン酸化物粉末と、クロム酸化物粉末及び金属クロム粉末の内の少なくとも一種の粉末と、炭素粉末とを混合し、1000℃以上の、窒素雰囲気中で加熱し、続いて水素気流中1300～1700℃で炭化することによって複合炭化物粉末を得ることを特徴とする複合炭化物粉末の製造方法がえられる。

【0018】また、本発明によれば、タングステン粉末と、クロム酸化物粉末及び金属クロム粉末の内の少なくとも一種の粉末と、炭素粉末とを混合し、水素及び真空雰囲気中で1300℃～1700℃の温度で炭化することによって炭化物粉末を得ることを特徴とする複合炭化物粉末の製造方法が得られる。

【0019】次に、本発明について、上記のように限定した理由について説明する。

【0020】まず、本発明において、タングステン金属相と固溶体もしくは金属間化合物を形成するものを用いる。その理由は、タングステン金属相と固溶体もしくは金属間化合物を形成しないIVa, Va, VIa族の金属も

しくは炭化物は、金属相のタングステンを炭化する場合、炭化タングステンの結晶粒界に介在物として存在せず、微細化する効果が薄れるためである。

【0021】また、本発明において、クロム金属の含有量を炭化物形成時に炭化タングステンに対して0.5～2.0重量%と限定したのは、2重量%を超えて含有する場合、固溶体もしくは金属間化合物を形成し、超合金中の複合炭化物粉末の占める割合が多くなり、焼結条件により第3相が析出する。一方、0.5重量%未満の場合、超合金中の複合炭化物粉末の占める割合が少なくなり微粒化、均粒化の効果が得られないからである。

【0022】さらに、本発明において、タングステン酸化物粉末、クロムの酸化物もしくは金属粉末を、水素雰囲気中で加熱する場合の温度、即ち、還元温度を、700℃以上1100℃以下に限定したのは、その温度が700℃未満では、還元反応の進行が遅くその結果、未反応のタングステンやクロムの酸化物が混入するようになるからであり、一方、その温度が1100℃を超えると粒成長が起こり、微粒で均粒な目的とする粉末を得る事ができないからである。

【0023】また、本発明において炭化温度、即ち、タングステン酸化物粉末及びタングステン粉末と、IVa, Va, VIa族の酸化物もしくは金属粉末を、1300℃以上1700℃以下の、水素雰囲気中で還元することによって得られる固溶体もしくは金属間化合物を、炭素粉末と混合し、水素及び真空雰囲気中で1300℃～1700℃の温度で炭化することに限定したのは、その温度が1300℃未満では、炭化反応の進行が遅くその結果、未炭化のタングステンやクロムの金属間化合物が混入するようになるからであり、一方、1700℃を超えると粒成長が起こり、微粒で均粒な目的とする粉末を得る事ができないからである。

【0024】

【発明の実施の形態】以下、本発明の実施の形態について説明する。

【0025】(第1の実施の形態)まず、本発明の第1の実施の形態について説明する。

【0026】原料粉末を、下記表1に示した組成に配合し、ヘンシェルミキサーで1時間混合した。次に、下記表2に示したように、得られた粉末にカーボン粉末を加えヘンシェルミキサーで1時間混合し、直径5mmにプレス成形した後、下記表2に示した炭化温度で水素雰囲気中、本発明法、従来法を処理した。その後得られた粉末を、粉碎、篩分し、粉末の粒度をBET法で測定した。その時の測定結果を下記表3に示した。

【0027】

【表1】

		WO ₃ mass%	Cr ₂ O ₃ mass%	TiO ₂ mass%	Ta ₂ O ₅ mass%	V ₂ O ₅ mass%	還元温度 (℃)
本 発 明 法	1	82.3	0.5	—	—	—	700
	2	82.3	0.5	—	—	—	900
	3	82.3	0.5	—	—	—	1100
	4	81.9	0.9	—	—	—	800
	5	81.9	0.9	—	—	—	900
	6	81.9	0.9	—	—	—	1000
	7	81.4	1.3	—	—	—	700
	8	81.4	1.3	—	—	—	900
	9	81.4	1.3	—	—	—	1000
	10	80.9	1.8	—	—	—	800
	11	80.9	1.8	—	—	—	900
	12	80.9	1.8	—	—	—	1000
従 来 法	13	82.8	—	—	—	—	700
	14	82.6	0.3	—	—	—	700
	15	80.4	2.2	—	—	—	600
	16	82.1	—	0.5	—	—	700
	17	81.8	—	—	1.1	—	700
	18	80.5	—	—	—	2.0	700
	19	80.6	—	1.9	—	—	900
	20	80.7	—	—	2.3	—	900
	21	78.2	—	—	—	3.9	900
	22	82.6	0.3	—	—	—	1200

【0028】
【表2】

		C mass%	炭化温度 (℃)
本 発 明 法	1	17.2	1300
	2	17.2	1700
	3	17.2	*1700
	4	17.2	1700
	5	17.2	1700
	6	17.2	1700
	7	17.3	*1300
	8	17.3	1700
	9	17.3	*1700
	10	17.3	1700
	11	17.3	1700
	12	17.3	1700
従 来 法	13	17.8	1500
	14	17.2	1500
	15	17.4	1500
	16	17.4	1800
	17	17.1	1500
	18	17.5	1500
	19	17.5	1700
	20	17.0	1700
	21	17.9	1700
	22	17.2	1200

*: 真空雰囲気、その他は水素雰囲気

【0029】
【表3】

		全炭素量 (%)	Fe (%)	BET (m ² /g)
本 発 明 法	1	6.18	0.007	4.5
	2	6.19	0.008	4.2
	3	6.17	0.007	4.1
	4	6.22	0.008	4.5
	5	6.21	0.009	4.2
	6	6.22	0.007	4.1
	7	6.24	0.007	4.8
	8	6.27	0.009	4.6
	9	6.28	0.010	4.3
	10	6.27	0.008	5.3
	11	6.30	0.010	5.3
	12	6.31	0.009	5.0
従 来 法	13	6.15	0.007	1.6
	14	6.17	0.007	4.0
	15	6.35	0.010	3.7
	16	6.23	0.009	3.6
	17	6.16	0.009	3.8
	18	6.22	0.008	3.5
	19	6.45	0.012	3.0
	20	6.18	0.013	3.2
	21	6.43	0.013	3.4
	22	6.18	0.008	2.9

【0030】上記表3から、明らかなように本発明複合炭化物粉末はいずれの条件においても従来法に比較して微細化している事がわかる。

【0031】(第2の実施の形態)次に、本発明の第2の実施の形態について説明する。

【0032】原料粉末を、下記表4に示した配合組成に配合し、ヘンシェルミキサーで1時間混合した。その後、混合した粉末を直径5mmにプレス成形し、下記表4に示した炭化温度で本発明法、従来法を処理した。以

上得られた粉末を、粉碎、篩分し、粉末の粒度をFSSSで測定した。その時の測定結果を下記表5に示した。

【0033】

【表4】

		WO ₃ mass %	Cr ₂ O ₃ mass %	TiO ₂ mass %	Ta ₂ O ₅ mass %	Cr mass %	C mass %	N ₂ 炭化 温 度 (℃)	H ₂ 炭化 温 度 (℃)
本 発 明 法	23	82.3	0.5	—	—	—	17.2	1000	1300
	24	81.9	0.9	—	—	—	17.2	1400	1600
	25	81.4	1.3	—	—	—	17.3	1300	1500
	26	80.9	1.8	—	—	—	17.3	1500	1700
	27	81.9	0.9	—	—	—	17.2	1600	1600
	28	81.4	1.3	—	—	—	17.3	1200	1700
	29	82.1	—	—	—	0.8	17.1	1200	1600
従 来 法	30	82.8	—	—	—	—	17.8	900	1600
	31	82.6	0.3	—	—	—	17.2	1200	1800
	32	80.4	2.2	—	—	—	17.4	900	1700
	33	82.1	—	0.5	—	—	17.4	1400	1600
	34	81.8	—	—	1.1	—	17.1	1400	1600

【0034】

【表5】

		全炭素量 (%)	Fe (%)	BET (m ² /g)
本 発 明 法	23	6.19	0.008	2.9
	24	6.25	0.012	2.8
	25	6.30	0.009	3.2
	26	6.35	0.008	3.0
	27	6.25	0.008	2.7
	28	6.32	0.010	3.1
	29	6.22	0.008	2.7
従 来 法	30	6.17	0.010	1.6
	31	6.18	0.008	2.5
	32	6.35	0.015	2.5
	33	6.24	0.009	2.5
	34	6.18	0.011	2.6

【0035】上記表5から明らかなように本発明複合炭化物粉末はいずれの条件においても従来法に比較して微細化している事がわかる。

【0036】(第3の実施の形態)次に、本発明の第3の実施の形態について説明する。

【0037】原料粉末を、下記表6に示した配合組成に配合し、ヘンシェルミキサーで1時間混合した。その後、混合した粉末を直径5mmにプレス成形し、下記表6に示した炭化温度で本発明法、従来法を処理した。以上得られた粉末を、粉碎、篩分し、粉末の粒度をFSSSで測定した。その時の測定結果を下記表7に示した。

【0038】

【表6】

		W mass%	Cr ₂ O ₃ mass%	Cr mass%	TiO ₂ mass%	Ta ₂ O ₅ mass%	C mass%	炭化温度 (℃)
本 発 明 法	35	93.1	0.6	—	—	—	6.3	1300
	36	93.1	0.6	—	—	—	6.3	1700
	37	91.7	1.3	—	—	—	6.4	1500
	38	91.7	1.3	—	—	—	6.4	1700
	39	91.5	1.9	—	—	—	6.6	1500
	40	91.5	1.9	—	—	—	6.6	1700
	41	90.7	2.5	—	—	—	6.8	1500
	42	93.3	2.5	—	—	—	6.8	1700
	43	93.3	—	0.6	—	—	6.2	1700
	44	92.1	—	1.7	—	—	6.2	1700
従 来 法	45	93.8	—	—	—	—	6.2	1500
	46	93.4	0.3	—	—	—	6.3	1500
	47	92.6	—	—	0.8	—	6.6	1900
	48	92.2	—	—	—	1.6	6.2	1900

【0039】

【表7】

		全炭素量(%)	Fe(%)	BET(m ² /g)
本 発 明 法	35	6.19	0.008	0.5
	36	6.19	0.009	0.48
	37	6.22	0.009	0.54
	38	6.24	0.008	0.52
	39	6.28	0.01	0.59
	40	6.29	0.007	0.57
	41	6.32	0.008	0.65
	42	6.31	0.008	0.62
従 来 法	43	6.18	0.006	0.55
	44	6.32	0.009	0.62
	45	6.15	0.008	0.3
	46	6.18	0.01	0.42
	47	6.22	0.008	0.41
	48	6.18	0.01	0.42

【0040】上記表7からもわかるように本発明複合炭化物粉末はいずれの条件においても従来法に比較して微細化している事がわかる。

【0041】(第4の実施の形態)次に、本発明の第4の実施の形態について説明する。第1の実施の形態、第2の実施の形態及び第3の実施の形態で調整した本発明法による複合炭化物粉末試料4、24、37と従来法による複合炭化物粉末試料16、24、45を使用し、下記表8に示した配合組成に配合した。次に、アトライタ

ーで6時間湿式混合した。その後、得られた粉末をプレス成形し、1380℃で60分間焼結した。続いて1350℃で60分間HIP処理を行った。焼結体はダイヤモンド砥石で直径4mmの2枚刃エンドミルに加工して、本発明のWC基エンドミル及び従来のWC基エンドミルとした。つぎに、これらのWC基エンドミルの切削試験を行った。その際の切削条件を下記表9に記す。評価としては逃げ面摩耗幅:0.3mmを寿命基として、寿命にいたるまでの切削長を比較した。これらの結果を下記表10に示した。

【0042】

【表8】

		実施の形態	番号	Co(重量%)
本 発 明 法	51	第1の実施の形態	4	10
	52	第2の実施の形態	24	10
	53	第3の実施の形態	37	10
従 来 法	54	第1の実施の形態	16	10
	55	第2の実施の形態	34	10
	56	第3の実施の形態	45	10

【0043】

【表9】

被 削 削	SKD11(HRC25)
切 削 速 度	25m/min
切り込み深さ	10mm
W E T	

【0044】

【表10】

	番号	切削長比
本 発 明 法	5 1	2. 3
	5 2	2. 1
	5 3	2. 2
従 来 法	5 4	1. 0
	5 5	1. 1
	5 6	0. 8

【0045】上記表10の結果から明らかなように、本発明法による複合炭化物粉末を使用した超硬合金は、従来法による複合炭化物粉末を使用した超硬合金に比較して優れた切削性能を有することがわかる。

【0046】

【発明の効果】以上、説明したように、本発明によれば、切刃に用いた場合に、欠損が生ぜず、使用寿命の長い超硬合金に使用される複合炭化物とその製造方法とを提供することができる。

フロントページの続き

(72)発明者 土井 良彦

東京都台東区東上野五丁目24番8号 東京
タングステン株式会社内